

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

520842

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020020083711 A  
(43)Date of publication of application: 04.11.2002

(21)Application number: 1020010023295  
(22)Date of filing: 30.04.2001

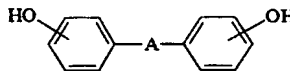
(71)Applicant: CHEIL INDUSTRIES INC.  
(72)Inventor: HONG, SANG HYEON  
LIM, JONG CHEOL  
YANG, SAM JU

(51)Int. Cl. C08L 69/00

## (54) FIRE RETARDANT, THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION BASED ON POLYCARBONATE

## (57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a resin composition based on polycarbonate, which has the improved physical property and fire retardancy, and which does not generate stress crack due to bleeding when being molded, without its heat retardancy being not decreased.



CONSTITUTION: The resin composition comprises

(a) 45-95 parts by weight of thermoplastic polycarbonate resin of formula 1; (b) 1-50 parts by weight of rubber modified vinyl graft copolymer obtained by graft polymerizing (b1) 5-95 parts by weight of monomer mixture consisting of 50-95 parts by weight of styrene, alpha-methylstyrene, halogen or alkyl substituted styrene or mixture thereof and 5-50 parts by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, C1-C8 methacrylic acid alkyl esters, C1-C8 acrylic acid alkyl esters, maleic anhydride, C1-C4 alkyl or phenyl N-substituted maleimide or mixture thereof, into (b2) 5-95 parts by weight of any one selected from the group consisting of butadiene rubber, acrylic rubber, ethylene/propylene rubber, styrene/butadiene rubber, acrylonitrile/butadiene rubber, isoprene rubber, ethylene-propylene-diene rubber(EPDM), polyorganosiloxane/polyalkyl(meta)acrylate rubber complex, and mixture thereof; (c) 0-50 parts by weight of vinyl copolymer consisting of (c1) 50-95 parts by weight of styrene, alpha-methylstyrene, halogen or alkyl substituted styrene or mixture thereof, and (c2) 5-50 parts by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, C1-C8 methacrylic acid alkyl esters, C1-C8 acrylic acid methyl esters, maleic anhydride, C1-C4 alkyl or phenyl N-substituted maleimide or mixture thereof; (d) 1-30 parts by weight of mixture of organo phosphoric compound consisting of (d1) 5-90 parts by weight of phosphagen compound and (d2) 95-10 parts by weight of compound based on phosphoric ester morpholide; and (e) 0.05-5 parts by weight of fluorinated polyolefinic resin having average particle size of 0.05-1000 micrometer and density of 1.2-2.3 g/cm<sup>3</sup>.

&copy; KIPO 2003

Legal Status

# (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl. <sup>7</sup>  
C08L 69/00

(11) 공개번호 특2002-0083711  
(43) 공개일자 2002년11월04일

(21) 출원번호 10-2001-0023295  
(22) 출원일자 2001년04월30일

(71) 출원인 제일모직주식회사  
경북 구미시 공단2동 290번지

(72) 발명자 임중철  
경기도의왕시고천동제일모직종합연구소  
홍상현  
경기도의왕시고천동제일모직종합연구소  
양삼주  
경기도의왕시고천동제일모직종합연구소

(74) 대리인 최덕규

심사청구 : 있음

(54) 난연성 폴리카보네이트계 열가소성 수지 조성물

### 요약

본 발명의 난연성 열가소성 수지 조성물은 (A) 열가소성 폴리카보네이트 수지 45~95 중량부; (B) (b<sub>1</sub>) 스티렌, α-메틸스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌 또는 이들의 혼합물 50~95 중량부와 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 메타크릴산 알킬에스테르류, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물 5~50 중량부로 구성된 단량체 혼합물 5~95 중량부를 (b<sub>2</sub>) 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 에틸렌/프로필렌 고무, 스티렌/부타디엔 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔의 삼원공중합체(EPDM), 폴리오가노실록산/폴리아킬(메타)아크릴레이트 고무 복합체로 이루어지는 균으로부터 선택되는 하나 또는 이들의 혼합물 5~95 중량부에 그래프트 중합하여 얻은 비닐계 그래프트 공중합체 1~50 중량부; 및 (C) (c<sub>1</sub>) 스티렌, α-메틸스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌 또는 이들의 혼합물 50~95 중량부 및 (c<sub>2</sub>) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 메타크릴산 알킬 에스테르류, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 아크릴산 메틸 에스테르류, 무수말레인산, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물 5~50 중량부로 이루어지는 비닐계 공중합체 또는 이들의 혼합물 0~50 중량부로 이루어지는 기초수지 100 중량부에 대하여, (D) (d<sub>1</sub>) 포스파젠 화합물 5~90 중량부 및 (d<sub>2</sub>) 인산 에스테르 모폴리드계 화합물 95~10 중량부로 구성된 유기 인계 화합물의 혼합물 1~30 중량부 및 (E) 불소화 폴리올레핀계 수지 0.05~5 중량부로 이루어진다.

### 색인어

폴리카보네이트계 열가소성 수지, 포스파젠, 인산 에스테르 모폴리드계 화합물

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

발명의 분야

본 발명은 난연성, 내열성 및 기계적 강도가 우수한 폴리카보네이트계 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 폴리카보네이트 수지, 고무 변성 비닐계 그라프트 공중합체, 비닐계 공중합체, 포스파젠(phosphazene) 화합물, 인산 에스테르 모폴리드계 화합물 및 불소화 폴리올레핀계 수지로 구성되어, 우수한 난연성과 내열성 및 기계적 강도를 나타내고 내충격성, 열안정성, 작업성 및 외관특성이 우수한 난연성 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

발명의 배경

폴리카보네이트/스티렌 함유 공중합체의 블렌드는 높은 노치 충격강도를 유지하면서 가공성을 향상시킨 수지 혼합물로서 통상 컴퓨터 하우징 또는 기타 사무용 기기와 같이 열을 많이 발산시키는 대형 사출물에 적용되기 때문에, 필수적으로 난연성과 높은 기계적 강도를 유지하여야 한다. 이러한 수지 조성물에 난연성을 부여하기 위해 종래에는 할로젠계 난연제와 안티몬 화합물이 사용되었다.

미국특허 제4,983,658호와 제4,883,835호에는 할로젠 함유 화합물을 난연제로 사용한 예가 개시되어 있다. 그러나, 할로젠계 난연제를 사용할 경우 연소시에 발생하는 가스의 인체 유해성 문제 때문에 할로젠계 난연제를 함유하지 않은 수지에 대한 수요가 최근 급격히 확대되고 있다.

할로젠계 난연제를 사용하지 않고 난연성을 부여하기 위한 기술로 현재 가장 보편적인 것은 인산 에스테르계 난연제를 사용하는 것이다. 미국특허 제4,692,488호에서는 비할로젠 방향족 폴리카보네이트 수지, 비할로젠 SAN(스티렌-아크릴로니트릴) 공중합체, 비할로젠 인계 화합물, 테트라플루오로에틸렌 중합체 및 소량의 ABS 공중합체로 이루어진 열가소성 수지 조성물을 개시하고 있다. 그런데, 상기 제4,692,488호에서처럼 PC/ABS 블렌드 수지 조성물에 난연성을 부여하기 위하여 인계 화합물과 불소화 알칸 중합체를 사용하면, 연소시에 발생하는 불꽃의 적화 현상을 방지할 수 있으나, 이 수지 조성물에서는 난연제가 성형 중에 성형물의 표면으로 이동(migration)하여 표면 크랙(surface crack), 즉 "쥬싱(juicing)" 현상이 발생하는 문제점이 있다.

미국특허 제5,061,745호에서는 방향족 폴리카보네이트 수지, ABS 그라프트 공중합체, 공중합체 및 단량체 인산 에스테르로 구성된 난연성 수지 조성물을 개시하고 있다. 그러나, 상기의 조성물도 단량체 인산 에스테르의 휘발로 인하여, 쥬싱현상에 의해 표면 크랙 문제를 야기시킬 수 있으며, 내열도의 저하가 심하다는 단점이 있다.

올리고머형 인산 에스테르 화합물도 역시 난연제로 사용되는 것으로 알려져 있으며, 일본특허공보 제59-202,240호에서는 이러한 화합물을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 또한 상기 화합물이 폴리아미드 또는 폴리카보네이트 수지의 난연제로 사용될 수 있음을 개시하고 있다.

미국특허 제5,204,394호에서는 방향족 폴리카보네이트 수지, 스티렌 함유 공중합체 또는 그라프트 공중합체 및 인산 에스테르 올리고머로 구성된 난연성 수지 조성물을 개시하고 있다. 그러나 올리고머형 축합 인산 에스테르 형태의 난연제를 열가소성 수지에 적용하는 것은 단량체형의 인산 에스테르를 사용하는 경우에 대비하여 쥬싱 현상 발생이 적고 내열성이 비교적 향상되는 장점이 있으나, 같은 중량의 단량체형 인산 에스테르계 난연제를 사용하였을 경우 난연도가 저

하되는 단점을 갖고 있기 때문에 동등한 수준의 난연도를 확보하기 위하여 더 많은 양의 난연제를 첨가하여야 하는 문제점이 있다. 또한, 단량체형 인산 에스테르가 일정량 포함되어 있기 때문에, 이들이 성형 중에 성형물의 표면으로 이동하는 주싱 현상을 완벽하게 방지하지는 못하였다.

미국특허 제5,672,645호에서는 방향족 폴리카보네이트 수지, 비닐계 공중합체, 그래프트 공중합체, 단량체형 인산 에스테르와 올리고머형 인산 에스테르의 혼합물 및 불소화 폴리올레핀으로 구성된 PC/ABS 수지 조성물을 개시하고 있다. 그러나, 이 경우에도 단량체형 인산 에스테르가 성형 중에 성형물의 표면으로 이동하는 주싱 현상이 발생하며, 내열성의 저하가 나타나고, 올리고머형 인산 에스테르를 과량 사용시 난연도가 저하되는 문제점이 있다.

일본특허공보 제6-100,785호에서는 열가소성 수지와 인계 에스테르 화합물 또는 적인으로 이루어진 난연 수지 조성물에 실리콘 수지 또는 포스파젠을 첨가하여 연소시 적하를 방지하는 기술을 개시하고 있다. 그러나, 상기 특허에는 포스파젠의 첨가에 의해 난연성이 향상된다는 내용이 나타나 있지 않다.

유럽특허 제728,811호에서는 방향족 폴리카보네이트 수지, 그래프트 공중합체, 비닐계 공중합체 및 올리고머형 포스파젠으로 구성된 난연성 수지 조성물을 개시하고 있다. 상기 특허 상에서는 올리고머형 포스파젠을 난연제로 사용하여 별도의 적하방지제 없이 연소시 적하가 발생하지 않으며, 우수한 내열도 및 충격 강도를 얻을 수 있음을 보여주고 있으나, 올리고머형 포스파젠의 사용에 의해 수지의 유동성 저하로 가공성이 저하되고, 이에 따라 사출시 과도한 응력을 받게 되면 수지 또는 난연제의 분해로 인하여 사출물의 표면에 흑줄 및 흑선이 발생하게 되는 문제점이 있다. 또한, 올리고머형 포스파젠을 난연제로 사용하게 되면 수지 조성물의 굴곡강도 및 굴곡탄성율 등의 기계적 강도가 저하되는 단점이 있다.

이에 대하여, 본 발명자들은 상기의 문제점을 해결하기 위하여 난연제로서 포스파젠 화합물, 인산 에스테르 모폴리드계 화합물 및 불소화 폴리올레핀계 수지를 사용함으로써 우수한 난연성과 내열성, 접합선 강도(weld-line strength) 및 기계적 강도를 나타냄과 동시에 내충격성, 열안정성, 작업성 및 외관특성 등의 물성 밸런스(balance)가 우수한 수지 조성물을 개발하기에 이른 것이다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 내열성이 저하되지 않고 기계적 물성이 우수한 난연성을 갖는 폴리카보네이트계 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 수지 내에서 섬유상 망상(fibrillar network)을 형성하여 연소시 수지의 적하 현상 방지에 우수한 난연성을 갖는 폴리카보네이트계 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 성형시 블리딩에 의한 스트레스 크랙이 발생하지 않아 박육 성형에 적합한 난연성을 갖는 폴리카보네이트계 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 상기 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의해서 모두 달성될 수 있다. 이하 본 발명의 내용을 하기에 상세히 설명한다.

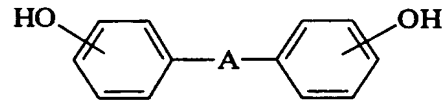
#### 발명의 구성 및 작용

본 발명의 난연성 열가소성 수지 조성물은 (A) 열가소성 폴리카보네이트 수지, (B) 고무 변성 비닐계 그래프트 공중합체, (C) 비닐계 공중합체, (D) 포스파젠 화합물과 인산 에스테르 모폴리드계 화합물로 구성된 유기 인계 화합물의 혼합물 및 (E) 불소화 폴리올레핀계 수지로 이루어지며, 이들 각각의 성분에 대한 상세한 설명은 다음과 같다.

#### (A) 폴리카보네이트 수지

본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 방향족 폴리카보네이트 수지는 하기 화학식(1)로 표시되는 디페놀류를 포스젠, 할로젠 포르메이트 또는 탄산 디에스테르와 반응시킴으로서 제조된다:

화학식 1



상기식에서, A는 단일 결합,  $C_1 - C_5$ 의 알킬렌,  $C_1 - C_5$ 의 알킬리덴,  $C_5 \sim C_6$ 의 시클로알킬리덴,  $-S-$  또는  $-SO_2-$ 이다.

상기식(1)로 표시되는 디페놀류에는 히드로퀴논, 레조시놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판, 2,4-비스-(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산, 2,2-비스-(3-클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판 등을 들 수 있다. 이들 중, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산 등이 바람직하며, 비스페놀-A라고도 불리는 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판이 가장 바람직하다.

본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 적합한 폴리카보네이트로서는 중량 평균 분자량(Mw)이 10,000~200,000인 것을 들 수 있으며, 15,000~80,000인 것이 바람직하다.

본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 폴리카보네이트로는 분지쇄가 있는 것이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 중합에 사용되는 디페놀 전량에 대하여 0.05~2몰%의 트리- 또는 그 이상의 다관능 화합물, 예를 들면 3가 또는 그 이상의 페놀기를 가진 화합물을 첨가하여 제조할 수 있다.

본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 폴리카보네이트로는 호모 폴리카보네이트, 코폴리카보네이트를 들 수 있으며, 또한 코폴리카보네이트와 호모 폴리카보네이트의 블렌드 형태로 사용하는 것도 가능하다.

또한 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 폴리카보네이트는 에스테르 전구체(precursor), 예컨대 2관능 카르복실산 존재 하에 중합 반응시켜 얻어진 방향족 폴리에스테르-카보네이트 수지로 일부 또는 전량 대체하는 것도 가능하다.

폴리카보네이트 수지(A)는 고무 변성 비닐계 그래프트 공중합체(B) 및/또는 비닐계 공중합체(C)와 함께 기초수지를 구성하며, 기초수지 중에서 45~95 중량부의 범위로 사용된다.

#### (B) 고무 변성 비닐계 그래프트 공중합체

본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 비닐계 그래프트 공중합체는 ( $b_1$ ) 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌 또는 이들의 혼합물 40~95 중량부와 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴,  $C_1 - C_8$  메타크릴산 알킬 에스테르류,  $C_1 - C_8$  아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산,  $C_1 - C_4$  알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물 5~60 중량부로 구성된 5~95 중량부의 단량체 혼합물을 ( $b_2$ ) 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 에틸렌/프로필렌 고무, 스티렌/부타디엔 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔의 삼원공중합체(EPDM), 폴리오가노실록산/폴리알킬(메타)아크릴레이트 고무 복합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 또는 이들의 혼합물 5~95 중량부에 그래프트 중합하여 얻은 비닐계 그래프트 공중합체이다.

상기의  $C_1 - C_8$  메타크릴산 알킬 에스테르류 또는  $C_1 - C_8$  아크릴산 알킬 에스테르류는 각각 메타크릴산 또는 아크릴산의 에스테르류로서 1~8개의 탄소원자를 포함하는 모노히드릴 알코올로부터 얻어진 에스테르류이다. 이들의 구체예로서는 메타크릴산 메틸 에스테르, 메타크릴산 에틸 에스테르, 아크릴산 에틸 에스테르 또는 메타크릴산 프로필 에스테르를 들 수 있고, 이들 중 메타크릴산 메틸 에스테르가 특히 바람직하다.

비닐계 그라프트 공중합체의 바람직한 예로서는 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 또는 스티렌/부타디엔 고무에 스티렌과 아크릴로니트릴 및 선택적으로 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 단량체를 혼합물의 형태로 그라프트 공중합한 것을 들 수 있으며, 이들 중 ABS 그라프트 공중합체가 가장 바람직하다.

상기의 그라프트 공중합체를 제조하는 방법은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 이미 잘 알려져 있는 것으로서, 유화중합, 현탁중합, 용액중합, 또는 피상중합법 중 어느 것이나 사용될 수 있으나, 고무질 중합체의 존재 하에 전술한 방향족 비닐계 단량체를 투입하여 중합 개시제를 사용하여 유화 중합 또는 피상중합시키는 방법이 바람직하다.

고무 변성 그라프트 공중합체는 전체 기초수지 중에서 1~50 중량부의 범위로 사용된다. 상기 그라프트 공중합체 제조 시 고무입자의 입경은 충격강도 및 외관을 고려하여 0.05~4 $\mu$ m의 범위가 적합하다.

### (C) 비닐계 공중합체

본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 비닐계 공중합체는 ( $c_1$ ) 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌 또는 이들의 혼합물 50~95 중량부와 ( $c_2$ ) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴,  $C_1 - C_8$  메타크릴산 알킬 에스테르류,  $C_1 - C_8$  아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산,  $C_1 - C_4$  알킬 또는 페닐 핵치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물 5~50 중량부를 공중합하여 얻은 비닐계 공중합체 또는 이들 공중합체의 혼합물이다.

상기의  $C_1 - C_8$  메타크릴산 알킬 에스테르류 또는  $C_1 - C_8$  아크릴산 알킬 에스테르류는 각각 메타크릴산 또는 아크릴산의 에스테르류로서 1~8개의 탄소원자를 포함하는 모노히드릴 알코올로부터 얻어진 에스테르류이다. 이들의 구체예로서는 메타크릴산 메틸 에스테르, 메타크릴산 에틸 에스테르, 아크릴산 에틸 에스테르 또는 메타크릴산 프로필 에스테르를 들 수 있고, 이들 중, 메타크릴산 메틸 에스테르가 특히 바람직하다.

본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 열가소성 비닐계 공중합체는 그라프트 공중합체(B)의 제조 시에 부산물로서 생성될 수가 있으며, 특히 적은 양의 고무질 중합체에 과량의 단량체 혼합물을 그라프트시키는 경우나 분자량 조절제로 사용되는 연쇄이동제(chain transfer agent)를 과량으로 사용하는 경우에 더욱 많이 발생한다. 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 비닐계 공중합체(C)의 함량은 그라프트 공중합체(B)의 부산물을 포함하여 나타낸 것은 아니다.

바람직한 비닐계 공중합체로는 스티렌과 아크릴로니트릴 그리고 선택적으로 메타크릴산 메틸 에스테르의 단량체 혼합물,  $\alpha$ -메틸스티렌과 아크릴로니트릴 그리고 선택적으로 메타크릴산 메틸 에스테르의 단량체 혼합물 또는 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌과 아크릴로니트릴 그리고 선택적으로 메타크릴산 메틸 에스테르의 단량체 혼합물로부터 제조된 것을 들 수 있다. 상기 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체는 유화중합, 현탁중합, 용액중합, 또는 피상중합법으로 제조될 수 있으며, 중량평균 분자량(Mw)이 15,000~200,000인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

다른 바람직한 비닐계 공중합체는 스티렌과 무수말레인산의 공중합체로서, 연속피상중합법 및 용액중합법을 이용하여 제조할 수 있다. 두 단량체 성분의 조성비는 넓은 범위에서 변화될 수 있으며, 바람직하기로는 무수말레인산의 함량이 5~50 중량%인 것이 바람직하다. 스티렌/무수말레인산 공중합체의 분자량 역시 넓은 범위의 것이 사용될 수 있으나, 중량평균 분자량(Mw) 20,000~200,000 및 고유점도 0.3~0.9인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 비닐계 공중합체(C)의 제조에 사용되는 스티렌 단량체는 p-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 2,4-디메틸스티렌 및  $\alpha$ -메틸스티렌과 같은 다른 치환된 비닐계 단량체로 대체하여 사용할 수 있다.

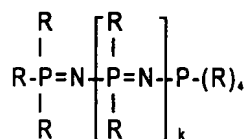
본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 비닐계 공중합체(C)는 단독 또는 이들의 2종 이상의 혼합물 형태로도 사용되며, 전체 기초수지 중에서 0~50 중량부의 범위로 사용된다.

(D) 유기 인계 화합물의 혼합물

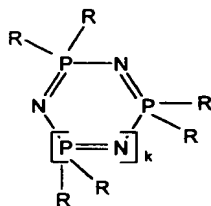
(d<sub>1</sub>) 포스파젠 화합물

본 발명에 사용된 포스파젠 화합물은 하기의 화학식(2)로 대표되는 선형 포스파젠 화합물(d<sub>1a</sub>), 하기의 화학식(3)으로 대표되는 환형 포스파젠 화합물(d<sub>1b</sub>), 또는 이들의 혼합물이다:

화학식 2



화학식 3

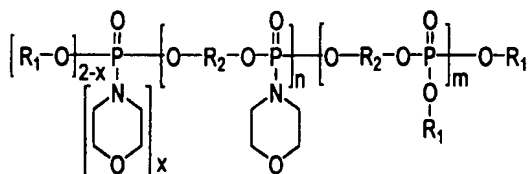


상기식에서 R은 알킬기, 아릴기, 알킬 치환 아릴기, 아릴알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아미노기 또는 히드록시기로부터 임의적으로 선택된 치환기를 나타내며, k는 0 내지 10의 정수이다. 상기식의 알콕시기 또는 아릴옥시기는 알킬기, 아릴기, 아미노기, 또는 히드록실기등으로 치환될 수 있다.

(d<sub>2</sub>) 인산 에스테르 모폴리드계 화합물

본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 인산 에스테르 모폴리드계 화합물은 하기의 화학식(4)로 표시되는 인산 에스테르 모폴리드계 화합물 또는 이들의 혼합물이다:

화학식 4



상기식에서 x는 1 또는 2이고, R<sub>1</sub>은 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴 또는 알킬 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴기이며, R<sub>2</sub>은 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 아릴 또는 알킬 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 아릴기 유도체이다. 또한 상기 식에서 n과 m은 각각 수평균 중합도를 나타내며, n+m의 평균값은 0 내지 5이다.



바람직한  $R_1$  은 페닐기이거나 또는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, sec-부틸, t-부틸, 이소부틸, 이소아밀, t-아밀 등의 알킬기가 치환된 페닐기이며, 이중 페닐기 또는 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 t-부틸기가 치환된 페닐기가 더욱 바람직하다.  $R_2$  는 레조시놀, 히드로퀴논 또는 비스페놀-A로부터 유도된 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 상기식(4)와 같은 인산 에스테르 모폴리드 화합물은 먼저 적절한 촉매의 존재 하에서 포스포러스 옥시클로라이드( $POCl_3$ )에  $R_1$  기를 가진 방향족 알코올과 모폴린을  $50^\circ C \sim 200^\circ C$ 의 온도에서 반응시켜 아릴 모폴리노 클로로포스페이트를 얻고, 이 아릴 모폴리노 클로로포스페이트와  $R_2$  기를 가진 히드록시 아릴 화합물을 적절한 촉매를 이용하여  $70^\circ C \sim 220^\circ C$ 의 온도에서 반응시켜 제조할 수 있다. 이 때 중합방법으로는 용액중합법이나 용융중합법을 이용할 수 있다.

본 발명에 따른 상기식(4)와 같은 올리고머형 인산 에스테르 모폴리드 화합물을 제조하는 데에 사용될 수 있는 촉매로는 염화알루미늄( $AlCl_3$ ), 염화마그네슘( $MgCl_2$ ) 또는 염화아연( $ZnCl_2$ ) 등의 염화금속이 있으며, 반응으로 생성되는 염화수소( $HCl$ )를 제거하기 위하여 트리에틸아민 등의 3가 아민을 첨가해주는 것도 바람직하다.

상기와 같은 방법으로 제조된 인산 에스테르 모폴리드 화합물은, 포스포러스 옥시클로라이드( $POCl_3$ )에  $R_1$  기를 가진 방향족 알코올과 모폴린을 과량으로 반응시킬 경우 n과 m의 값이 모두 0인 모노 인산 에스테르만이 제조될 수도 있으며, 반응 공정에 따라 n과 m의 값이 모두 0인 화합물의 양을 조절할 수 있다. 또한 제조된 합성물은 화합물로서 그대로 또는 정제하여 사용할 수 있다.

상기 유기 인계 화합물의 혼합물(D)은 본 발명의 열가소성 수지 조성물에서 난연제로 사용되며, 포스파젠 화합물( $d_1$ )과 인산 에스테르 모폴리드계 화합물( $d_2$ )를 각각 5~90 및 95~10 중량부로 혼합하여 사용하며, 상기 기초수지 (A) + (B) + (C) 100 중량부에 대하여 1~30 중량부를 사용하는 것이 바람직하다.

#### (E) 불소화 폴리올레핀계 수지

본 발명의 난연성 열가소성 수지 조성물의 제조에 사용되는 불소화 폴리올레핀계 수지는 종래의 이용 가능한 수지로서 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌/비닐리덴플루오라이드 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체 및 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체 등을 들 수 있다. 이들은 서로 독립적으로 사용될 수도 있고, 서로 다른 2종 이상이 병용될 수도 있다.

불소화 폴리올레핀계 수지는 본 발명의 다른 구성성분 수지와 함께 혼합하여 압출시킬 때, 수지 내에서 섬유상 망상(fibrillar network)을 형성하여 연소 시에 수지의 흐름점도를 저하시키고 수축율을 증가시켜서 수지의 적하 현상을 방지한다.

본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 불소화 수지는 공지의 중합방법을 이용하여 제조될 수 있으며, 예를 들면  $7 \sim 71 \text{ kg/cm}^2$ 의 압력과  $0 \sim 200^\circ C$ 의 온도, 바람직하기로는  $20 \sim 100^\circ C$ 의 조건에서 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 퍼옥시디설페이트 등의 자유 라디칼 형성 촉매가 들어있는 수성 매질 내에서 제조될 수 있다.

불소화 폴리올레핀계 수지는 에멀전(emulsion) 상태 또는 분말(powder) 상태로 사용될 수 있다. 에멀전 상태의 불소화 폴리올레핀계 수지를 사용하면 전체 수지 조성물 내에서의 분산성이 양호하나, 제조 공정이 복잡해지는 단점이 있다. 따라서 분말상태라 하더라도 전체 수지 조성물 내에 적절히 분산되어 섬유상 망상을 형성할 수 있으면, 분말상태로 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 수지 조성물의 제조에 바람직하게 사용될 수 있는 불소화 폴리올레핀계 수지로는 입자 크기가  $0.05 \sim 1,000 \mu m$ 이고, 비중이  $1.2 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ 인 폴리테트라플루오로에틸렌이 있다. 불소화 폴리올레핀 수지의 사용량은 상기 기초수지(A) + (B) + (C) 100 중량부에 대하여 0.05~5 중량부이다.

본 발명의 난연성 열가소성 수지 조성물은 상기의 구성성분 외에도 각각의 용도에 따라 난연 보조제, 활제, 이형제, 핵제, 대전방지제, 안정제, 보강제, 무기물 첨가제 안료 또는 염료 등의 일반적인 첨가제를 포함할 수 있으며, 부가되는 무기물 첨가제는 상기 기초수지 (A) + (B) + (C) 100 중량부에 대하여 0~60 중량부, 바람직하게는 1~40 중량부의 범위 내에서 사용될 수 있다.

본 발명의 수지 조성물은 수지 조성물을 제조하는 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 구성성분과 기타 첨가제들을 동시에 혼합한 후에, 압출기내에서 용융 압출하고 펠렛 형태로 제조할 수 있다.

본 발명의 조성물은 여러 가지 제품의 성형에 사용될 수 있으며, 특히 고온에서 사출되면서 난연성 및 높은 내충격성이 요구되는 컴퓨터 하우징과 같은 전기, 전자 제품의 하우징의 제조에 적합하다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허 청구 범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

#### 실시예

실시예 및 비교실시예의 수지 조성물에 사용된 (A) 폴리카보네이트 수지, (B) 고무 변성 비닐계 그래프트 공중합체, (C) 비닐계 공중합체 수지, (D) (d<sub>1</sub>) 포스파젠 화합물 및 (d<sub>2</sub>) 인산 에스테르계 화합물, 및 (E) 불소화 폴리올레핀계 수지의 사양은 다음과 같다.

#### (A) 폴리카보네이트 수지

중량평균분자량(Mw) 25,000인 비스페놀-A형의 폴리카보네이트를 사용하였다.

#### (B) 고무 변성 비닐계 그래프트 공중합체

단량체 전량에 대하여 부타디엔 함량이 55중량부가 되도록 부타디엔 고무 라텍스를 투입하고, 스티렌 36 중량부, 아크릴로니트릴 14 중량부, 및 탈이온수 150 중량부의 혼합물에 필요한 첨가제인 올레인산 칼륨 1.0 중량부, 큐멘히드로퍼 옥시드 0.4 중량부, 메르캅탄계 연쇄이동제 0.3 중량부를 부가시켜 5시간 동안 75℃로 유지하면서 반응시켜 ABS 그래프트 라텍스를 제조하였다. 생성 중합체 라텍스에 1% 황산용액을 첨가하고, 응고시킨 후 건조하여 그래프트 공중합체 수지를 분말 상태로 제조하였다.

#### (C) 비닐계 공중합체 수지

스티렌 71 중량부, 아크릴로니트릴 29 중량부 및 탈이온수 120 중량부의 혼합물에 필요한 첨가제인 아조비스이소부티로니트릴 0.2 중량부, 메르캅탄계 연쇄이동제 0.3 중량부 및 트리칼슘포스페이트 0.5 중량부를 첨가하여 현탁중합하여 SAN 공중합체 수지를 제조하였다. 이 공중합체를 수세, 탈수 및 건조시켜 분말 상태의 SAN 공중합체 수지를 얻었다.

#### (D) 유기 인계 화합물

##### (d<sub>1</sub>) 포스파젠 화합물

상기식(3)의 구조로 대표되는 환형의 포스파젠으로, 상기식에서 R이 페닐기이고 k의 값이 1 및 2인 것의 혼합물을 사용하였다.

##### (d<sub>2</sub>) 인산 에스테르계 화합물

##### (d<sub>2a</sub>) 모노 인산 에스테르 모폴리드 화합물

포스포러스 옥시클로라이드에 페놀과 모폴린을 반응시켜 얻었으며, 트리페닐포스페이트가 9 중량%, 상기식(4)에서 R<sub>1</sub>이 페닐기이고 x가 1이며 n과 m의 값이 모두 0인 화합물 86 중량%, 및 R<sub>1</sub>이 페닐기이고 x가 2이며 n과 m의 값이 모두 0인 화합물 5 중량%를 포함한 모노 인산 에스테르 모폴리드 화합물의 혼합물을 사용하였다.

(d<sub>2b</sub>) 올리고머형 인산 에스테르 모폴리드 화합물

레조시놀과 페닐 모폴리노 클로로포스페이트를 반응시켜 얻었으며, 상기식 (4)에서 R<sub>1</sub> 이 페닐기이고 R<sub>2</sub> 가 레조시놀 유도체인 것을 사용하였다. 이때 n과 m이 모두 0이고 x는 1인 인산 에스테르 모폴리드 화합물이 1.5 중량%, x가 1이며 n+m의 값이 1인 화합물이 68.4 중량%, 및 x가 1이며 n+m의 값이 2 이상인 화합물이 30.1 중량% 포함된 올리고머형 인산 에스테르 모폴리드 화합물의 혼합물을 사용하였다.

(E) 불소화 폴리올레핀계 수지

미국 Dupont사의 테프론(상품명) 7AJ를 사용하였다.

상기에서 언급된 구성성분들을 이용하여 표 1의 실시예 1~6 및 비교실시예 1~3에 나타난 조성과 같은 수지 조성물을 제조하였으며, 이들의 물성도 표 1에 나타내었다. 실시예1~6는 유기 인계 화합물(D)로 포스파젠 화합물(d<sub>1</sub>)과 인산 에스테르계 모폴리드 화합물(d<sub>2</sub>)을 혼합하여 사용한 것이고, 비교실시예1~3은 포스파젠 화합물(d<sub>1</sub>)과 인산 에스테르계 모폴리드 화합물(d<sub>2</sub>) 중 어느 한가지만을 사용한 경우이다.

표 1에 나타난 바와 같이, 각 성분을 혼합하고 산화방지제와 열안정제를 첨가한 후, 통상의 혼합기에서 혼합하고 L/D=35, Φ=45mm인 이축압출기를 이용하여 압출한 다음, 압출물을 펠렛 형태로 제조하였다.

일반 물성 측정을 위한 시편은 사출온도 240℃에서 통상의 성형 조건으로 10 oz 사출기를 이용하여 제조하였다. 이들 시편은 23℃, 상대습도 50%에서 48시간 방치한 후 ASTM 규격에 따라 물성을 측정하였다.

접합선 강도는 ASTM D256 규격에 따라 측정하였으며, 굴곡강도는 ASTM D790 규격에 준하여 평가하였다.

난연도는 UL-94 규정에 준하여 2.1 mm 두께의 시편을 이용하여 평가하였으며, 총 연소시간은 시편 5개를 평가하였을 때 1, 2차 연소시간을 모두 더한 것이다.

용융흐름지수는 ASTM D1238에 준하여 평가하였다.

열변형 온도는 ASTM D648에 준하여 18.6 kgf 하중에서 측정하였다.

[표 1]

| 구분 |                   | 실시예                |     |     |     |     |     | 비교실시예 |     |     |
|----|-------------------|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|
|    |                   | 1                  | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 1     | 2   | 3   |
| 성분 | (A) 폴리카보네이트 수지    | 75                 | 75  | 75  | 75  | 75  | 75  | 75    | 75  | 75  |
|    | (B) 비닐계 그래프트 공중합체 | 10                 | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10    | 10  | 10  |
|    | (C) 비닐계 공중합체      | 15                 | 15  | 15  | 15  | 15  | 15  | 15    | 15  | 15  |
|    | (D) 유기 인계 화합물     | (d <sub>1</sub> )  | 8   | 8   | 6   | 4   | 2   | 6     | 13  | -   |
|    |                   | (d <sub>2a</sub> ) | 5   | -   | -   | -   | -   | 3     | -   | 13  |
|    |                   | (d <sub>2b</sub> ) | -   | 5   | 7   | 9   | 11  | 4     | -   | 13  |
|    | (E) 불소화 폴리올레핀계 수지 | 0.4                | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4   | 0.4 | 0.4 |
| 물성 | UL 94 난연도 (1/12") | V-0                | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-2   | V-1 | V-1 |
|    | 접합선 강도            | 15                 | 16  | 18  | 17  | 15  | 17  | 14    | 10  | 11  |
|    | 굴곡 강도             | 825                | 850 | 845 | 840 | 830 | 840 | 800   | 820 | 830 |
|    | 열변형 온도            | 93                 | 93  | 94  | 93  | 93  | 93  | 93    | 90  | 93  |
|    | 용융흐름지수            | 40                 | 34  | 34  | 34  | 35  | 37  | 32    | 42  | 35  |

상기 표 1의 결과로부터, 포스파젠 화합물(d<sub>1</sub>)과 인산 에스테르 모폴리드계 화합물(d<sub>2</sub>)의 혼합물을 난연제로 사용했을 때 모두 V-0 난연 등급을 얻을 수 있으나, 이들을 각각 사용하는 경우에는 V-0 난연 등급을 얻을 수 없는 것으로 나타났다.

또한 본 발명에 의한 유기 인계 화합물의 혼합물( $d_1 + d_2$ )을 사용하는 경우, 이들을 각각 사용하는 경우에 비하여 열변형 온도와 용융흐름지수의 저하 없이, 접합선 강도 및 굴곡강도에 있어서 상승효과(synergistic effect)가 나타나는 것을 알 수 있다.

#### 발명의 효과

본 발명은 난연제로서 포스파젠 화합물, 인산 에스테르 모폴리드계 화합물, 및 불소화 폴리올레핀계 수지를 사용함으로써 우수한 난연성과 내열성, 접합선 강도 및 기계적 강도를 나타내면서 내충격성, 열안정성, 작업성 및 외관특성 등의 물성 밸런스(balance)가 우수하여 컴퓨터 모니터의 외장이나 기타 사무용 기기의 사출물을 제조하는 데 유용한 난연성 열가소성 수지 조성물을 제공하는 효과를 갖는다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야에 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

(A) 열가소성 폴리카보네이트 수지 45~95 중량부;

(B) ( $b_1$ ) 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌 또는 이들의 혼합물 50~95 중량부와 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴,  $C_1$ - $C_8$  메타크릴산 알킬에스테르류,  $C_1$ - $C_8$  아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산,  $C_1$ - $C_4$  알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물 5~50 중량부로 구성된 단량체 혼합물 5~95 중량부를 ( $b_2$ ) 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 에틸렌/프로필렌 고무, 스티렌/부타디엔 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔의 삼원공중합체(EPDM), 폴리오가노실록산/폴리알킬(메타)아크릴레이트 고무 복합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 또는 이들의 혼합물 5~95 중량부에 그래프트 중합하여 얻은 고무 변성 비닐계 그래프트 공중합체 1~50 중량부;

(C) ( $c_1$ ) 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌 또는 이들의 혼합물 50~95 중량부와 ( $c_2$ ) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴,  $C_1$ - $C_8$  메타크릴산 알킬 에스테르류,  $C_1$ - $C_8$  아크릴산 메틸 에스테르류, 무수말레인산,  $C_1$ - $C_4$  알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물 5~50 중량부로 이루어지는 비닐계 공중합체 또는 이들의 혼합물 0~50 중량부;

(D) 상기 기초수지 (A)+(B)+(C) 100 중량부에 대하여 포스파젠 화합물( $d_1$ ) 5~90 중량부 및 인산 에스테르 모폴리드계 화합물( $d_2$ ) 95~10 중량부로 이루어지는 유기 인계 화합물의 혼합물 1~30 중량부; 및

(E) 평균 입자 크기가 0.05~1000 $\mu$ m이고, 밀도가 1.2~2.3 g/cm<sup>3</sup>인 불소화 폴리올레핀계 수지 0.05~5 중량부;

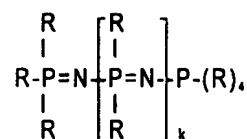
로 이루어지는 것을 특징으로 하는 난연성을 갖는 폴리카보네이트계 열가소성 수지 조성물.

##### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 포스파젠 화합물( $d_1$ )은 하기 ( $d_{1a}$ ), ( $d_{1b}$ ), 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 난연성을 갖는 폴리카보네이트계 열가소성 수지 조성물:

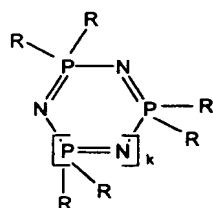
( $d_{1a}$ ) 하기식(2)로 표시되는 선형(Linear) 포스파젠 화합물:

화학식(2)



(d<sub>1b</sub>) 하기식(3)으로 표시되는 환형(Cyclic) 포스파젠 화합물:

화학식(3)

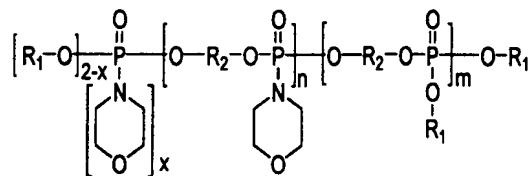


상기식에서 R은 알킬기, 아릴기, 알킬 치환 아릴기, 아릴알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아미노기 또는 히드록시기로부터 임의적으로 선택된 치환기를 나타내고, k는 0 내지 10의 정수이며, 상기식의 알콕시기 또는 아릴옥시기는 알킬기, 아릴기, 아미노기, 또는 히드록시기 등으로 치환가능함.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 인산 에스테르 모폴리드계 화합물(d<sub>2</sub>)는 하기식(4)로 표시되는 것을 특징으로 하는 난연성을 갖는 폴리카보네이트계 열가소성 수지 조성물:

화학식(4)



상기식에서 x는 1 또는 2이고, R<sub>1</sub>은 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴 또는 알킬 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴기이며, R<sub>2</sub>은 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 아릴 또는 알킬 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 아릴기 유도체임. 또한 상기 식에서 n과 m은 각각 수평균 중합도를 나타내며, n+m의 평균값은 0에서 5임.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 R<sub>1</sub>은 페닐기 또는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, sec-부틸, t-부틸, 이소부틸, 이소아밀, t-아밀 등의 알킬기가 치환된 페닐기인 것을 특징으로 하는 난연성을 갖는 폴리카보네이트계 열가소성 수지 조성물.

청구항 5.

제3항에 있어서, 상기 R<sub>2</sub>는 레조시놀, 히드로퀴논 및 비스페놀-A 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 난연성을 갖는 폴리카보네이트계 열가소성 수지 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 포스파젠 화합물( $d_1$ )은 페녹시 포스파젠 화합물인 것을 특징으로 하는 난연성을 갖는 폴리카보네이트계 열가소성 수지 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 포스파젠 화합물( $d_1$ )과 인산 에스테르 모폴리드계 화합물( $d_2$ )의 중량비는 10:90 내지 85:15의 값을 갖는 것을 특징으로 하는 난연성을 갖는 폴리카보네이트계 열가소성 수지 조성물.

청구항 8.

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 수지 조성물로 제조한 성형품.